

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent

Accession Nbr :

1982-46466E [23]

Title :

Conc. formaldehyde soln. mfr. from dil. aq. soln. - by distn. in rectification column operating at reduced pressure in upper part and elevated pressure in boiler

Derwent Classes :

A41 E17

Patent Assignee :

(BLAZ/) BLAZHIN J M

Inventor(s) :

BLAZHIN J; IDLIS GS; KARAKOVA SV; OGORODNIKO SK; TIMOFEEV GA;
VAGINA LK; VALUEV KI; ZAKOSHANSK VM


Nbr of Patents :


2

Nbr of Countries :

2

Patent Number :

 FR2492367 A 19820423 DW1982-23 16p *

 RO--80465 A 19830228 DW1983-37

Priority Details :

1980FR-0022299 19801017

IPC s :

C07C-004/04 C07C-047/05

Abstract :

FR2492367 A

Process for prodn. of conc. formaldehyde solns. by rectification of dil. aq. solns. is carried out using a rectification column operated under reduced pressure with a minimal drop in pressure in the upper part of the column, and under elevated pressure in the boiler. Pref. the pressure in the upper part of the column is 20-300 mm Hg and the fall in pressure in that part of the column is 3-100 mm Hg. Pref. the pressure in the boiler is 0.8-2.5 atmos. and the drop in pressure in the lower part of the column is 0.6-2.4 atmos..

A stabilising additive such as formic acid may be introduced into the middle or lower part of the column. An organic solvent which does not form an azeotrope with water, such as hydroxylated cpds. contg. at least 2 or 3 OH gps. or a mixt. of secondary prods. of high b.pt. obtd. in the synthesis of dimethyldioxane from isobutylene and formaldehyde, may also be introduced into the middle or lower part of the column to reduce the operating temp.

Process is useful for the prodn. of stable conc. aq. formaldehyde solns. contg. 90-95 % HCHO, using boiler temps. of not more than 130 deg.C. Prods. are useful raw materials in liq. phase reactions such as the synthesis of 4,4-dimethyl- 1,3-dioxane, an intermediate in the prodn. of isoprene.

Manual Codes :

CPI: A01-E09 E10-D01C

Update Basic :

1982-23

Update Equivalents :

1983-37

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 492 367

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 22299

(54) Procédé d'obtention de solutions concentrées de formaldéhyde et solutions obtenues par ledit procédé.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 C 47/058.

(22) Date de dépôt..... 17 octobre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 16 du 23-4-1982.

(71) Déposant : BLAZHIN Jury Mikhailovich, VAGINA Lidia Konstantinovna, VALUEV Konstantin Ivanovich, ZAKOSHANSKY Vladimir Mikhailovich, IDLIS Grigory Solomonovich, KAZAKOVA Serafima Vasilievna, OGORODNIKOV Sergei Kirillovich, TIMOFEEV Gennady Alexeevich, SOBOLEVA Olga Dmitrievna et DEVEKKI Alexandra Borisovna, résidant en URSS.

(72) Invention de : J. M. Blazhin, L. K. Vagina, K. I. Valuev, V. M. Zakoshansky, G. S. Idlis, S. V. Kazakova, S. K. Ogorodnikov, G. A. Timofeev, O. D. Soboleva et A. B. Devekki.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte au domaine de la technologie pétrochimique et a notamment pour objet un procédé d'obtention de solutions concentrées de formaldéhyde, ainsi que les solutions obtenues par ledit procédé.

5 Le formaldéhyde sous forme de solution à 37-40% est couramment employé dans l'industrie de la synthèse organique. Cependant, dans beaucoup de processus, la présence d'une grande quantité d'eau dans la matière de départ est indésirable. Il est plus efficace d'employer
10 dans ces processus un formaldéhyde liquide très concentré contenant une quantité insignifiante d'eau ou n'en contenant pas du tout.

L'emploi d'un tel produit, d'une part, permet d'éliminer en partie ou complètement les eaux résiduelles
15 chimiquement polluées, et d'autre part, d'augmenter la capacité réactionnelle du formaldéhyde employé en tant que matière première.

On connaît un procédé de concentration de solutions aqueuses du formaldéhyde sous basse pression à
20 une ou plus d'une étape (voir, par exemple, le brevet britannique N° 1190682, Cl. C2C, 1967).

La concentration est effectuée par ébullition de la solution aqueuse de formaldéhyde à chaque étape, en régime de pellicule mince, à une température inférieure
25 de 5°C à celle "de stabilité". Chaque étape de concentration est suivie d'une période de vieillissement de 0,5-30 min. durant laquelle la solution est maintenue à une température supérieure d'au moins 5°C à celle "de stabilité" afin de la préserver de la formation d'un
30 polymère solide. La température à chaque étape ne dépasse pas 100°C.

Il s'ensuit que la teneur en formaldéhyde à l'état liquide homogène sans polymère solide n'est pas plus de 85%.

35 La nécessité du déroulement du processus en un régime temporel strictement limité crée d'importantes difficultés d'ordre technologique.

Au cas où la durée de séjour, à chaque étape, de la solution concentrée dépasse la durée indiquée, l'apparition d'une phase solide dans la solution est possible, ce qui n'est pas désirable. L'obtention d'un tel régime de séjour de la solution à chaque stade engendre certaines difficultés. De plus, l'évaporation de la solution aqueuse de formaldéhyde est réalisée en régime de pellicule fine. La nécessité de maintenir un tel régime de concentration rend difficile le processus d'obtention du produit désiré.

On connaît un procédé d'obtention de solutions de formaldéhyde (voir, par exemple, le brevet de la R.F.A. N° 1928633) contenant une petite quantité d'eau ou n'en contenant pas, par distillation azéotrope des solutions aqueuses de formaldéhyde avec des alcanols ou des cycloalcanols. Les solutions aqueuses de formaldéhyde sont mélangées avec des quantités appropriées d'alcool désiré. L'eau est évacuée sous forme d'azéotrope avec de l'alcool et l'on obtient une solution de formaldéhyde dans de l'alcool en tant que produit de queue.

On a proposé d'employer des alcools en C_3-C_6 de structure normale et d'isostructure formant un azéotrope avec de l'eau. Le processus est exécuté à la pression atmosphérique et/ou une pression élevée.

Pour séparer le distillat représentant un azéotrope "eau-alcool", un stade supplémentaire est nécessaire, ce qui complique la technique d'obtention d'une solution concentrée de formaldéhyde.

De plus, une quantité supplémentaire d'énergie est dépensée pour l'évaporation des alcools dans la cuve de la colonne de rectification et la séparation du distillat.

Le procédé le plus proche de l'invention, au point de vue technique, est celui de la concentration des solutions aqueuses de formaldéhyde par rectification dans une colonne à plateaux à variation monotone de la pression de haut en bas de la colonne (voir, par exemple,

le brevet USA N° 2527654, Cl. 202-40 publié le 31.10.1950).
La colonne fonctionne à basse pression dans la partie
supérieure de la colonne, la pression dans la cuve de la
colonne constituant 0,5-1,5 atmosphère absolue. La chute
5 de pression dans la colonne est égale à au moins 200 mm Hg
et est créée grâce à la résistance hydraulique des plateaux
à couche de liquide épaissie. La température dans la cuve
de la colonne est de 70 à 120°C. En utilisant une telle
colonne de rectification et les conditions décrites, on
10 obtient un distillat à teneur de 1 à 10% en formaldéhyde
et un produit de queue contenant de 70 à 97% de
formaldéhyde.

La création artificielle d'une pression (d'une
température) différentielle monotone dans la partie
15 supérieure de la colonne conduit à un accroissement
sensible de la concentration du formaldéhyde dans le
distillat.

Les données de l'étude de l'équilibre liquide-
vapeur dans le système formaldéhyde-eau à basse pression
20 montrent qu'avec l'augmentation de la pression (de la
température), la volatilité du formaldéhyde, c'est-à-dire
sa teneur dans les vapeurs, s'accroît fortement. La
diminution de la concentration du formaldéhyde dans le
distillat et, par conséquent, l'augmentation de l'effica-
25 cité de la séparation est obtenue par réduction de la
pression résiduelle en haut de la colonne et par diminution
de la chute dans la partie supérieure. La stabilité du
produit liquide concentré obtenu dans la cuve de la
colonne joue un rôle important. Il est connu que les
30 solutions aqueuses de formaldéhyde à concentration de 70
à 80% et plus des polyoxyméthylène-hydrates en fusion,
de formule générale $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, où $n=5$ à 10 et plus.
Il est évident que les mélanges à concentration de
formaldéhyde dépassant 90-93% ne contiennent pas du tout
35 d'eau à l'état libre, chimiquement lié. Les polyoxy-
méthylène-hydrates en fusion sont des systèmes très
instables.

La stabilité des solutions concentrées de formaldéhyde est caractérisée par la température à laquelle se produit la précipitation de la phase solide dans la solution ou par la température correspondant à l'état liquide stable (elle est généralement d'environ 5°C supérieure à la température d'apparition de la phase solide), laquelle assure l'homogénéité de la solution pendant une longue durée.

En cas d'abaissement de la température au-dessous d'une limite déterminée, strictement fixée pour les solutions de concentration donnée, les solutions passent d'abord à l'état de bouillie et ensuite se solidifient. De ce fait, les mélanges liquides obtenus par distillation sous vide, contenant plus de 70-75% de formaldéhyde, ne sont pas ordinairement employés pour les synthèses techniques, étant donné qu'ils ne sont pratiquement pas transportables par les tuyauteries et ne peuvent être stockés.

La réalisation du processus de concentration des solutions aqueuses de formaldéhyde par le procédé décrit plus haut dans les conditions mentionnées donne la possibilité d'obtenir un produit à concentration en formaldéhyde de 90-95% à l'état semi-liquide avec des particules de polymère solide sous forme de suspension, mais cette masse, même si elle se trouve à la température de 120°C, devient rapidement solide.

Il est pratiquement impossible d'obtenir un produit concentré à teneur en formaldéhyde dépassant 95-97%. Or, pour de nombreuses synthèses techniques de valeur importante, par exemple, pour la synthèse du 4,4-diméthyl-1,3-dioxane, qui est un semi-produit pour l'obtention d'isoprène, il est utile d'employer notamment une fusion de polyoxyméthylène-hydrates à teneur en formaldéhyde jusqu'à 90-95%. Par ailleurs, ce produit doit être liquide, homogène et apte au transport et au stockage.

Le but de la présente invention est, en modifiant

la technique de rectification par la sélection des régimes, le perfectionnement de la construction de la colonne et l'emploi de solvants et d'adjuvants organiques, d'obtenir un formaldéhyde concentré avec une quantité d'eau minimale et à un état commode pour le stockage et le transport, ainsi que pour l'utilisation en tant que matière première pour les synthèses en phase liquide.

A cet effet, on a créé un procédé d'obtention de solutions concentrées de formaldéhyde par rectification de ses solutions aqueuses diluées dans une colonne de rectification, dans lequel, selon l'invention, la rectification est réalisée sous pression réduite et avec une chute de pression minimale dans la partie supérieure de la colonne, et sous pression élevée dans la cuve de la colonne.

Une telle réalisation du procédé d'obtention de solutions concentrées de formaldéhyde permet d'obtenir des solutions très concentrées à teneur en formaldéhyde allant jusqu'à 90-95% à l'état stable homogène, commode pour la synthèse en phase liquide.

Il est utile d'exécuter la rectification avec une chute de pression dans la partie supérieure de la colonne égale à 3-100 mm Hg et sous une pression égale à 20-300 mm Hg.

Par partie supérieure de la colonne on entend ici la partie de la colonne située au-dessus de la ligne d'alimentation de la colonne en matière première.

On obtient un accroissement de l'efficacité de la séparation des solutions aqueuses de formaldéhyde en réduisant la pression différentielle dans la partie supérieure de la colonne et la pression résiduaire dans le haut de la colonne.

Il est recommandé d'effectuer la rectification sous une pression, dans la cuve de la colonne, égale à 0,8-2,5 atm et avec une chute de pression dans la partie inférieure de la colonne égale à 0,5-2,4 atm.

Le maintien de la pression indiquée dans la cuve

de la colonne assure une température suffisante pour le maintien du produit très concentré à l'état liquide homogène, sans toutefois dépasser 130°C, étant donné qu'à une température supérieure à 130°C la concentration par distillation des solutions aqueuses de formaldéhyde au-dessus de 70-75% devient impossible, car la concentration du formaldéhyde dans la vapeur devient égale à sa concentration dans la solution en ébullition.

Il est utile d'introduire dans la partie médiane ou inférieure de la colonne de rectification un adjuvant stabilisant qui sera de préférence un acide formique.

L'emploi d'un adjuvant stabilisant, notamment de l'acide formique, permet d'obtenir des solutions très concentrées de formaldéhyde, homogènes et stables, aptes au transport et au stockage, ainsi que d'éviter la précipitation de polymère solide.

Il est recommandé d'amener dans la partie médiane ou inférieure de la colonne un solvant organique ne formant pas de mélange azéotropique avec l'eau.

L'adjonction d'un solvant organique ne formant pas de mélange azéotrope avec l'eau et d'un adjuvant stabilisant permet d'abaisser la température dans la colonne de rectification et, de ce fait, de simplifier la technique d'obtention d'un formaldéhyde liquide concentré.

Il est préférable d'utiliser, en tant que solvants organiques, des composés hydroxylés contenant au moins 2-3 groupes hydroxyles ou un mélange de produits secondaires, à haut point d'ébullition, de la synthèse du diméthylldioxane à partir d'isobutylène et de formaldéhyde, qui peuvent en même temps servir de stabilisants.

L'emploi de tels composés hydroxylés en tant que solvants organiques permet d'accroître le rendement en formaldéhyde concentré.

Le procédé d'obtention de solutions concentrées de formaldéhyde selon la présente invention est mis en oeuvre de la manière suivante.

L'obtention de solutions aqueuses de formaldéhyde

à haute concentration s'opère dans une colonne de rectification sous vide à plateaux ou à garnissage avec réglage de la chute en hauteur :

- la pression dans la partie supérieure de la
5 colonne est maintenue entre 20 et 300 mm Hg;
 - la chute de pression dans la partie supérieure de la colonne est maintenue dans les limites de 3 à 100 mm Hg, ce qui peut être obtenu en utilisant des plateaux à résistance hydraulique minimale (par exemple
10 en tamis) ou un garnissage efficace possédant un pouvoir séparateur suffisant (par exemple, du type Sulzer);
 - la pression dans la cuve de la colonne est maintenue dans les limites de 0,8 à 2,5 atm, ce qui assure une température dans la cuve suffisante pour maintenir le
15 produit très concentré à l'état liquide homogène et stable;
 - une chute de pression importante allant jusqu'à 2-2,4 atm est assurée dans la partie inférieure de la colonne, ce qui est obtenu par les procédés connus (par exemple, par montage de plateaux épais non perforés);
 - 20 - la pression dans chaque section de la colonne est choisie de telle manière que la température de la solution dans cette section ne soit pas inférieure à celle calculée d'après l'équation (conformément à la concentration en formaldéhyde) :
 - 25
$$t = 60 - 1,90 (X - 60),$$
 dans laquelle X est exprimé en % en poids;
t est exprimé en °C,
sinon il y a un danger d'apparition d'une phase solide dans la solution.
 - 30 On amène dans la partie médiane de la colonne une solution diluée de formaldéhyde qui doit subir la concentration.
- La répartition de la pression (de la température) suivant la hauteur de la colonne assure l'obtention de
35 solutions aqueuses diluées en tant que distillat et de produit de queue concentré contenant jusqu'à 95% en poids de formaldéhyde à l'état stable homogène.

L'obtention d'une solution très concentrée de formaldéhyde, stable et homogène, avec une concentration en formaldéhyde de 80% et plus, peut être réalisée en introduisant dans la cuve de la colonne 0,1 à 0,2% en poids d'acide formique en qualité de stabilisant, ce qui assure dans la cuve un pH de 4 à 5. La température dans la cuve, nécessaire au maintien du produit de queue à l'état homogène stable, ne dépasse pas 95-100°C. La température dans le haut de la colonne est maintenue égale à 30-60°C, de préférence à 40-50°C.

La rectification peut aussi bien être exécutée en présence d'un solvant-stabilisant organique. En tant que ce dernier, on emploie des alcools polyatomiques tels que, par exemple, la glycérine, l'éthriol, le métriol, la penta-érythrite ou pentaéarithritol, le glucose. Le solvant organique est introduit à raison de 3 à 30% de préférence de 10 à 20% par rapport au produit concentré obtenu.

En tant que solvant organique, on peut utiliser les produits secondaires, à haut point d'ébullition de la synthèse de l'isoprène obtenu à partir de l'isobutylène et du formaldéhyde, par exemple le 4,4-diméthyl-1,3-dioxane, le 4-méthyl-4-vinyl-1,3-dioxane, un ester mixte de 4,4-diméthyl-5-hydroxyméthyl-1,3-dioxane et de 4-méthyl-4-hydroxyéthyl-1,3-dioxane, etc.

Le processus se déroule dans une colonne de rectification renfermant 15 à 20 plateaux théoriques. La pression résiduelle dans le haut de la colonne constitue 0,15-0,35 atmosphère absolue, et la pression dans la cuve de la colonne, de 0,6-1,0 atmosphère absolue. Les solutions aqueuses de formaldéhyde sont introduites dans la partie médiane de la colonne, et le solvant organique, dans la partie médiane ou dans la cuve de la colonne. Le distillat est sous forme de solutions aqueuses diluées, alors que le produit de queue est constitué par des solutions très concentrées de formaldéhyde dans un solvant organique, anhydres ou contenant des quantités d'eau insignifiantes.

Lors de l'obtention des solutions concentrées de formaldéhyde dans des solvants organiques ou en cas d'adjonction d'un adjuvant stabilisant, on maintient dans la cuve une pression égale de préférence à 1 atm.

- 5 L'avantage du procédé proposé réside dans l'obtention de solutions liquides très concentrées de formaldéhyde qui sont extrêmement stables. L'effet économique que l'on peut obtenir en employant un tel formaldéhyde liquide à haute concentration, par exemple
10 en cas de synthèse de l'isoprène, s'évalue à 3,7 millions de roubles par an pour un rendement de l'installation en formaldéhyde à 100% égal à 120.000 tonnes par an).

- Selon le mode d'exécution préféré, on introduit dans la partie médiane de la colonne de rectification
15 280 kg/heure de solution aqueuse de formaldéhyde à 37% et 39,8 kg/heure de solvant organique. En tant que solvant organique on emploie du 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1,3-dioxane, produit secondaire de la synthèse de l'isoprène.

- La pression résiduelle dans le haut de la colonne
20 est égale à 100 mm Hg, et la pression dans la cuve, à 0,8 atmosphère absolue.

- Le distillat, en quantité de 187,8 kg/heure, contient 11,9 kg de formaldéhyde (6,3%) et 175,9 kg d'eau (93,7%). On évacue de la cuve de la colonne 131,8 kg/heure
25 de solution concentrée contenant 91,7 kg de formaldéhyde (69,6%), 39,6 kg de solvant organique (30%) et 0,5 kg d'eau (0,4%). Le produit désiré, à concentration en formaldéhyde de 99,4%, sans compter le solvant, est homogène et stable à une température dépassant 60°C au cours de son obtention,
30 de son transport et de son stockage.

Exemple 1

On introduit dans la colonne de rectification, à raison de 300 kg/heure, une solution aqueuse de formaldéhyde à 40%.

- 35 La partie supérieure de la colonne est équipée de plateaux-tamis, et la partie inférieure (en-dessous du plateau d'alimentation), de plateaux épais et de

tuyauteries de vapeur by-pass avec soupapes de réglage de la pression. La pression résiduelle dans le haut de la colonne constitue 20 mm Hg, la chute de pression dans la partie supérieure de la colonne étant de 3 mm Hg. La
5 pression dans la cuve de la colonne est égale à 2 atmosphères absolues et la chute de pression dans la partie inférieure constitue 1,96 atmosphère absolue.

On évacue de la colonne, en tant que distillat, 171,2 kg/heure de solution aqueuse de formaldéhyde à 0,1%.
10 Le produit de queue obtenu avec un débit de 128,8 kg/heure contient 93% de formaldéhyde et se présente sous forme d'un liquide homogène et stable. La répartition de la pression (de la température) suivant la hauteur de la colonne assure l'homogénéité de la solution se trouvant
15 dans chaque section de la colonne. La température dans la cuve de la colonne, égale à 125°C, assure la stabilité et l'homogénéité du produit de queue (la température d'apparition de la phase solide pour une solution à 93% est égale à 118°C). On n'a observé aucune formation de
20 polymère solide dans le produit désiré.

Exemple 2

Dans la colonne de rectification construite de la manière décrite dans l'exemple 1, on charge 280 kg/heure d'une solution aqueuse de formaldéhyde à 40%. La pression
25 résiduelle dans le haut de la colonne est égale à 300 mm Hg et la chute de pression dans la partie supérieure de la colonne (au-dessus du plateau d'alimentation) constitue 5 mm Hg. La pression dans la cuve de la colonne est égale à 2,5 atmosphères absolues et la chute de pression dans
30 la partie inférieure de la colonne constitue 2,1 atmosphères absolues. On évacue de la colonne, en tant que distillat, 192 kg/heure de solution aqueuse de formaldéhyde à 14,8%. On obtient dans la cuve de la colonne, à raison de 88 kg/heure, un produit qui contient 95% de formaldéhyde.
35 La température du produit de queue (correspondant à la pression dans la cuve de la colonne) est égale à 127°C et assure son homogénéité et sa stabilité (la température

correspondant à l'état liquide stable pour une solution à 95% et celle d'apparition de la phase solide sont respectivement égales à 126°C et 121°C).

- 5 La répartition de la température (de la pression suivant la hauteur de la colonne assure l'homogénéité et la stabilité de la solution en toute section de la colonne.

Exemple 3

- 10 On introduit dans la colonne de rectification, à raison de 300 kg/heure, une solution aqueuse de formaldéhyde à 40%. La pression résiduelle dans le haut de la colonne est réglée à 60 mm Hg, la pression dans la cuve de la colonne est égale à 2,5 atmosphères absolues. La chute de pression dans la partie supérieure de la colonne (au-dessus du plateau d'alimentation) équipée d'un garnissage du type
- 15 Sulzer constitue 15 mm Hg. La chute de la pression dans la partie inférieure de la colonne équipée de plateaux épais et de tuyauteries de vapeur by-pass constitue 2,4 atmosphères absolues.

- 20 On obtient 182,3 kg/heure de distillat contenant 4,5% de formaldéhyde. Le produit de queue, à raison de 117,7 kg/heure, contient 95% de formaldéhyde et se présente sous forme d'une solution homogène ne contenant pas de phase solide et stable au cours de son obtention, son stockage et son transport (la température dans la cuve de
- 25 la colonne est de 127°C, alors que celle correspondant à l'état liquide stable est égale à 126°C pour une solution à 95%).

- 30 La répartition de la température (de la pression) suivant la hauteur de la colonne assure l'homogénéité des solutions en toute section de celle-ci.

Il ne se forme pas de particules polymères solides dans les solutions.

Exemple 4

- 35 On introduit dans la colonne de rectification, à raison de 280 kg/heure, une solution aqueuse de formaldéhyde à 40%.

La pression résiduelle dans le haut de la colonne

est réglée à 130 mm Hg, la pression dans la cuve de la colonne étant de 0,8 atm.

Dans la partie supérieure de la colonne, la chute de pression est égale à 100 mm Hg, et dans la partie inférieure, à 0,5 atm.

On obtient 131,8 kg/heure de distillat contenant 8,9 % de formaldéhyde. Le produit de queue (148,2 kg/h) contient 75% de formaldéhyde.

La température dans la cuve de la colonne est égale à 96°C et assure la stabilité et l'homogénéité du produit désiré pendant son obtention, son transport et son stockage.

Exemple 5

On introduit, à raison de 320 kg/heure, une solution aqueuse de formaldéhyde à 40% dans la partie médiane de la colonne de rectification.

Dans la cuve de la colonne on introduit 3,7 kg/heure de méthylbutanediol.

La pression résiduelle dans le haut de la colonne est réglée à 100 mm Hg, la pression dans la cuve de la colonne est égale à 1 atmosphère absolue.

Le distillat (195,7 kg/heure) est composé de 13,1 kg de formaldéhyde (6,7%) et de 182,6 kg d'eau (93,3%). Le produit de queue (128 kg/heure) est constitué de 89,8% de formaldéhyde (114,9 kg), de 3% de méthylbutanediol (3,7 kg) et de 7,2% d'eau (9,4 kg).

Le produit désiré obtenu, à concentration du formaldéhyde, le solvant non compris, de 92,4%, est homogène et stable à une température supérieure à 100°C lors de son obtention, son transport et son stockage.

Exemple 6

On introduit dans la partie médiane de la colonne de rectification, à raison de 300 kg/heure, une solution aqueuse de formaldéhyde à 40%, et 12,2 kg/heure de solvant organique (glycérine).

La pression résiduelle dans le haut de la colonne est égale à 100 mm Hg, et la pression dans la cuve de la

colonne, à 1 atmosphère absolue. On évacue de la colonne 188,2 kg/heure de distillat contenant 12,5 kg de formaldéhyde (6,7%) et 175,7 kg d'eau (93,3%). On obtient dans la cuve de la colonne 124 kg/heure de solution
5 concentrée contenant 107,5 kg de formaldéhyde (87,4%), 12,2 kg de glycérine (10%) et 4,3 kg d'eau (3,6%). Le produit désiré, à concentration du formaldéhyde, sans compter le solvant, de 96,1%, est homogène et stable à une température supérieure à 99°C lors de son obtention,
10 son transport et son emploi ultérieur.

Exemple 7

On introduit dans la partie médiane de la colonne de rectification, à raison de 300 kg/heure, une solution aqueuse de formaldéhyde à 40%. Dans la cuve de la colonne
15 on introduit 12,2 kg/heure de solvant organique constitué par du glucose.

La pression résiduelle dans le haut de la colonne est égale à 100 mm Hg, et la pression dans la cuve de la colonne, à 0,8 atmosphère absolue.

20 Le distillat (188,2 kg/heure) contient 12,5 kg de formaldéhyde (6,7%) et 175,7 kg d'eau (93,3%). On obtient dans la cuve de la colonne 124 kg/heure de solution concentrée contenant 107,5 kg de formaldéhyde (87,4%), 12,2 kg de glucose (10%) et 4,3 kg d'eau (3,6%).

25 Le produit désiré, à concentration du formaldéhyde, sans compter le solvant, de 96,1%, est homogène et stable à une température non inférieure à 94°C lors de son obtention, son transport, son utilisation ultérieure, son stockage.

Exemple 8

On introduit, à raison de 300 kg/heure, une solution aqueuse de formaldéhyde à 35% dans la colonne de rectification fonctionnant à une pression résiduelle, dans sa partie supérieure, égale à 100 mm Hg et une pression
35 dans la cuve égale à 1 atmosphère absolue. On obtient dans la cuve de la colonne 108,6 kg/heure de solution aqueuse très concentrée contenant 89% de formaldéhyde. On évacue

de la colonne, en tant que distillat, 191,4 kg de solution de formaldéhyde à 4,4%. Une température de 100°C est maintenue dans la cuve. Pour stabiliser le produit de queue, on introduit dans la cuve de la colonne de l'acide formique à raison de 0,15%, ce qui empêche, à la température indiquée, l'apparition d'un polymère solide dans le produit désiré.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons si celles-ci sont exécutées suivant son esprit et mises en oeuvre dans le cadre de la protection comme revendiquée.

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Procédé d'obtention de solutions concentrées de formaldéhyde par rectification, dans une colonne de rectification, de solutions aqueuses diluées de ce dernier, 5 caractérisé en ce qu'on conduit la rectification sous pression réduite et une chute de pression minimale dans la partie supérieure de la colonne, et sous pression élevée dans la cuve de la colonne.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé 10 en ce que la chute de pression dans la partie supérieure de la colonne est de 3 à 100 mm de Hg, la pression étant de 20 à 300 mm de Hg.

3.- Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la pression dans la cuve de la 15 colonne est de 0,8 à 2,5 atm, la chute de pression dans la partie inférieure de la colonne étant de 0,5 à 2,4 atm.

4.- Procédé selon l'une des revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce que l'on introduit un adjuvant stabilisant dans la partie médiane ou inférieure de la 20 colonne.

5.- Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 3 et 4, caractérisé en ce qu'on utilise de l'acide formique en tant qu'adjuvant stabilisant.

6.- Procédé selon l'une des revendications 1, 2 25 et 3, caractérisé en ce qu'on introduit dans la partie médiane ou inférieure de la colonne un solvant organique ne formant pas un mélange aiséotrope avec l'eau.

7.- Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 3 et 6, caractérisé en ce qu'on emploie en tant que solvant 30 organique des composés hydroxylés contenant au moins 2 ou 3 groupes hydroxyles ou un mélange de produits secondaires, à haut point d'ébullition, de synthèse du diméthyldioxane à partir de l'isobutylène et du formaldéhyde.

8.- Solutions concentrées de formaldéhyde, caracté- 35 risées en ce qu'elles sont obtenues par le procédé faisant l'objet de l'une des revendications 1 à 7.